

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **01-138260**

(43)Date of publication of application : **31.05.1989**

(51)Int.Cl. **C08L 67/00**
C08K 5/09
C08K 5/17
C08L 67/00
C08L 67/00

(21)Application number : **62-296991**

(71)Applicant : **mitsui petrochem ind ltd**

(22)Date of filing : **24.11.1987**

(72)Inventor : **HIROSE TOSHIYUKI**
OTSUBO SHIGENOBU

(54) POLYESTER RESIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which is excellent in moldability and can give a molding excellent in mechanical properties such as impact resistance, heat resistance and appearance and suitable as, e.g., a material for automobile outside sheets, by mixing a thermoplastic polyester resin with a polar polyolefin, an amine compound and a metal salt of an organic acid. CONSTITUTION: 100 pts.wt. crystalline thermoplastic polyester resin (A), for example, polyethylene terephthalate or a copolymer having at least 80mol% ethylene terephthalate repeating units is mixed with 1W100 pts.wt. polyolefin (B) containing 0.01W20wt.% polar groups such as carboxyl, carboxylic acid anhydride or epoxy groups and having an intrinsic viscosity of 0.05W30dl/g (in decalin at 135°C), 0.01W10 pts.wt. amine compound (C) having at least one prim. or sec. amino group in the molecule (e.g., propylamine or aniline), 0.01W20 pts.wt. metal salt (D) of an organic acid such as salt of an ethylene/methacrylic acid copolymer and, optionally, 0.01W20 pts.wt. plasticizer (E) such as diethylene glycol dibenzoate, and the obtained mixture is melt-kneaded.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-138260

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成1年(1989)5月31日
 C 08 L 67/00 LPA A-7224-4J
 C 08 K 5/09 CAM
 5/17 CAM
 C 08 L 67/00 KJV C-7224-4J
 KJX B-7224-4J 審査請求 未請求 発明の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステル樹脂組成物およびその製造方法

⑯ 特 願 昭62-296991

⑰ 出 願 昭62(1987)11月24日

⑱ 発 明 者 広 瀬 敏 行 広島県大竹市御園1丁目3番5号
 ⑲ 発 明 者 大 坪 重 信 広島県大竹市御園台6番9号
 ⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区蔵が関3丁目2番5号
 会社
 ㉑ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル樹脂組成物およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) (i) 熱可塑性ポリエステル樹脂 100重量部に対して、
 (ii) 極性基含有ポリオレフィン 1～100重量部
 (iii) アミン系化合物 0.01～10重量部、および
 (iv) 有機酸の金属塩 0.01～20重量部を配合してなることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。
 2) (i) 熱可塑性ポリエステル樹脂 100重量部に対して、
 (ii) 極性基含有ポリオレフィン 1～100重量部を添加し溶融混練した後、
 (iii) アミン系化合物 0.01～10重量

部および

(iv) 有機酸の金属塩 0.01～20重量部を添加し溶融混練することを特徴とするポリエステル樹脂組成物。
 (特許方法)

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、良好な成形性および優れた外観を有し、かつ耐衝撃性などの機械的性質が優れた成形品を与える熱可塑性ポリエステル樹脂組成物およびその製造方法に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

ポリエステル樹脂は、機械的性質、電気的性質、耐熱性、耐薬品性などに優れ、数多くの工業製品に利用されている。しかしながらポリエステル樹脂は、耐衝撃性、特にノッチ付衝撃強度が劣り、また成形性が悪いという問題点があり、従来から多くの改善方法が提案されている。例えば、特開昭60-40154号公報には、ポリエステル樹脂にエチレン・α-オレフィン共重合体のエポキシ樹脂体グラフト物をブレンドする方法が開示さ

特開平1-138260(2)

れており、また特開昭58-17148号公報には、ポリエステル樹脂に α -オレフィンと α , β -不飽和炭のグリシジルエステルとからなるグリシジル基含有共重合体およびエチレン・ α -オレフィン共重合体の両者をブレンドする方法が開示されており、さらに特開昭58-38747号公報には、ポリエステル樹脂に脂環式カルボン酸変性オレフィン系エラストマーをブレンドする方法が開示されており、このようにして得られるポリエステル樹脂組成物は、耐衝撃性に関してはかなり改良されている。

しかしながら、上記のような公報に開示されたポリエステル樹脂の組成物は、成形性に関しては何ら改良されていない。すなわちポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂は結晶化速度が遅いため成形品の表面と内部との結晶化度が不均一となり、外観、機械的性質、寸法安定性、形状安定性が悪くなってしまう。さらに結晶化が充分起こらないため、耐熱性の良好な製品が得られない。そこでポリエチレンテレフタレートの成

形性を改良するため、核形成剤ならびに可塑剤がブレンドされたポリエステル樹脂組成物が提案されている。例えば特開昭58-217547号公報には、ポリエチレンテレフタレート、無機充填剤とともに、核形成剤として、オレフィンとアクリル酸またはメタクリル酸との共重合体のナトリウム塩またはカリウム塩をブレンドし、さらに可塑剤として脂肪族カルボン酸とアルコールのエステルをブレンドしたポリエステル樹脂組成物が提案されている。このポリエステル樹脂組成物は確かに成形性に優れているが、無機充填剤を含むため表面が粗くなり、優れた外観を要求される用途には向かない。またこの特開昭58-217547号公報に開示されている核形成剤および可塑剤を、前記のようなポリエステルと変性オレフィン系エラストマーとからなる組成物に用いても衝撃強度の低い組成物しか得られない。

本発明者らは、このようなポリエステル樹脂の欠点を改良するためには、ポリエステル樹脂と公知のポリエステル樹脂改質成分との混練方法を工

夫することが有効であることを見出し、特開昭61-274154号にその技術を開示した。しかし用途によっては、より一層の衝撃強度を有するポリエステル樹脂の出現が望まれていた。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、成形品の表面特性が良好であり、しかも耐衝撃性等の機械的性質、耐熱性等に優れ、その上、成形性の良好な熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、

- (i) 熱可塑性ポリエステル樹脂 100重量部に対して、
- (ii) 極性基含有ポリオレフィン 1~100重量部
- (iii) アミン系化合物 0.01~10重量部、および
- (iv) 有機酸の金属塩 0.01~20重量部

を配合してなることを特徴としている。

また本発明に係るポリエステル樹脂組成物の製造方法は、(i) 熱可塑性ポリエステル樹脂 100重量部に対して、

- (ii) 極性基含有ポリオレフィン 1~100重量部を添加し溶融混練した後
- (iii) アミン系化合物 0.01~10重量部および
- (iv) 有機酸の金属塩 0.01~20重量部を添加し溶融混練することを特徴としている。

本発明では、アミン系化合物および有機酸の金属塩をポリエステル樹脂組成物に添加するとともに混練方法を特定しているため、表面特性が良好であるとともに耐衝撃性、耐熱性および成形性が改善された熱可塑性ポリオレフィン樹脂組成物が得られる。

発明の具体的な説明

以下本発明に係る熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の各成分およびその製造方法について具体的に説明する。

特開平1-138260 (3)

熱可塑性ポリエステル樹脂

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂(1)は、ポリエチレンテレフタレートを主たる対象とするが、そのテレフタル酸成分またはジオール成分の一部を他の共重合体成分で置換してもよい。このような共重合体成分としては、テレフタル酸成分として、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフエノキシエタンジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の2官能ジカルボン酸を用いることができ、ジオール成分として、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのコポリグリコール等を用いることができる。本発明で用いられるポリエステル樹脂(1)は、上記のようなポリエステル樹脂の2種以上の混合物であってもよい。

としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸などの不飽和カルボン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸の無水物などが挙げられるが、特に無水マレイン酸およびフマル酸が好ましい。

またポリオレフィンにカルボン酸無水物を導入するには、上記のような無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ビスクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-5,6-ジカルボン酸無水物などが用いられる。

ポリオレフィンにエポキシ基を導入する際に用いられる、分子内にエポキシ基を有するビニル樹脂体としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル、ブテンジカルボン酸ジグリシジルエステ

好ましいポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートもしくは80モル%以上のエチレンテレフタレート繰返し単位を有する結晶性熱可塑性ポリエステルである。

(iv) 極性基含有ポリオレフィン

本発明で用いられる極性基含有ポリオレフィンは、カルボキシル基、カルボン酸無水物基またはエポキシ基から選ばれる少なくとも1つの極性基を有するポリオレフィンである。このような極性基含有ポリオレフィンは、分子内にカルボキシル基もしくはその無水物を有するビニル単量体、あるいは分子内にエポキシ基を有するビニル単量体と、オレフィン単量体とを共重合するか、オレフィン系重合体に上記のようなビニル単量体をグラフト重合するか、ポリブタジエン、ポリイソブレンなどのポリジエン中に存在する二重結合を公知の方法で酸化してエポキシ基を導入するなどの方法によって製造することができる。

ポリオレフィンにカルボキシル基を導入する際に用いられる、カルボキシル基含有ビニル単量体

ル、ブテンジカルボン酸モノグリシジルエステル、2-メサルアリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、p-グリシジルスチレンなどが挙げられ、このうちメタクリル酸グリシジルが好ましい。

極性基含有ポリオレフィンのベースとなるオレフィン系重合体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどのα-オレフィン成分を主成分とする非晶性ないし低結晶性または結晶性のオレフィン系重合体、あるいはこれらのα-オレフィン成分の他に、少量のブタジエン、イソブレン、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネンなどのジエン成分、酢酸ビニル、アクリル酸(塩)、メタアクリル酸(塩)、グリシジルアクリレート、エチル

特開平1-138260 (4)

アクリレートなどのアクリル酸エステル、グリシジルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのメタアクリル酸エステル、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、2-ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸、2-ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸無水物などの不飽和カルボン酸またはその誘導体成分アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル成分、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン類が、ランダム共重合、グラフト共重合あるいは付加されている重合体を用いられる。さらにオレフィン系重合体として、アタジエン、イソプレンなどのジエン類を主成分とする単独重合体または共重合体あるいはその水素化物を用いることもできる。

これらのオレフィン系重合体のうちで非結晶ないし低結晶のオレフィン系重合体としては、具体的には、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ブテン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、

1-ヘキセン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・プロピレン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・5-ビニル-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・プロピレン・1,4-ヘキサジエン共重合体、エチレン・1-ブテン・ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン・1-ブテン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体、エチレン・1-ブテン・1,4-ヘキサジエン共重合体、ポリブタジエンおよびその水素化物、ポリイソプレンおよびその水素化物などを併用することができる。

また、結晶性のオレフィン系重合体としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸（塩）共重合体、エチレン・メタクリル酸（塩）共重合

体、エチレン・グリシジルアクリレート共重合体、エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン・マレイン酸共重合体、エチレン・無水マレイン酸共重合体などを例示することができる。

また、さらにオレフィン系重合体としては、上記例示のオレフィン系重合体に、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、マレイン酸、無水マレイン酸、2-ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸、2-ノルボルネン-5,6-ジカルボン酸無水物などの不飽和カルボン酸またはその誘導体成分がグラフト共重合したオレフィン系重合体を同様に例示することができる。

このような極性基含有ポリオレフィンにおける極性基の含有量は、用いられるビニル単位の種類によっても大きく変化するが、一般に0.01～20重量%であることが好ましい。

この極性基の含有量が0.01重量%未満であると、極性基含有ポリオレフィンを配合したことによる耐衝撃性の改善効果が充分ではないため好ましくなく、一方20重量%を越えると後述添加

後の衝撃強度が低下する傾向を示すため好ましくない。

これらのオレフィン系重合体の135℃のテカリン中で測定した極限粘度〔η〕は、0.05～3.0dl/g、好ましくは0.1～2.5dl/gである。

本発明では、上記のような極性基含有ポリオレフィンと、極性基を含まないポリオレフィンとを混合して用いることもできる。

アミン系化合物 (B)

本発明で用いられるアミン系化合物は、分子内に1個以上の第1級アミノ基もしくは第2級アミノ基を有する化合物である。このようなアミン系化合物としては、具体的には、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミンなどの脂肪族第1級アミン、アニリン、トルイジン、キシリジンなどの芳香族第1級アミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジシ

特開平1-138260(5)

クロヘキシルアミン、ピペリジン、 α -メチルアニリンなどの第二級アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどの多価アミン、エタノールアミン、プロパノールアミンなどのアルカノールアミン等が用いられることができるが、このうち脂肪族第1級アミンおよび脂肪族第2級アミンが、ポリエステル樹脂組成物の成形性を悪くしないために好ましい。

このようなアミン系化合物をポリエステル樹脂組成物に配合することによって、該樹脂組成物の衝撃強度を一層向上させることができる。

有機酸の金属塩

本発明で用いられる有機酸金属塩は、ポリエステルの結晶化速度を促進するために添加される。すなわち、有機酸金属塩はポリエステルの結晶性の形成に寄与すると考えられる。

このような有機酸金属塩を形成する有機酸としては、例えば酢酸、酪酸、ステアリン酸、モンタン酸、オレイン酸、リノール酸、シユウ酸、フタ

ル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、酒石酸、サリチル酸、安息香酸、酸類などが用いられ、このうち安息香酸が好ましい。また塩を形成する金属としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛を挙げることができる。また有機酸金属塩として、オレフィンもしくはスチレンと、アクリル酸またはメタクリル酸との共重合体のナトリウム、カリウム、カルシウム、亜鉛塩等が用いられる。両者の中では後者が好ましい。これらの有機酸金属塩は単独で用いてもよく、また二種以上を混合して用いても良い。

各成分の配合割合

本発明に係るポリエステル樹脂組成物では、上記のような各成分は、(1)熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して以下のような割合で含まれている。

極性含有ポリオレフィン(II)

1~100重量部好ましくは3~90重量部

極性含有ポリオレフィンの量が、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して1重量部未

満であると、得られるポリエステル樹脂組成物の耐衝撃性があまり改善されないため好ましくなく、一方100重量部を越えると得られるポリエステル樹脂組成物の機械的性質が低下するため好ましくない。

アミン系化合物(III)

0.01~10重量部好ましくは0.01~7重量部さらに好ましくは0.05~5重量部

アミン系化合物の量が、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、0.01重量部未満であると、得られるポリエステル樹脂組成物の耐衝撃性があまり改善されないため好ましくなく、一方10重量部を越えると、得られるポリエステル樹脂組成物の機械的性質が低下するため好ましくない。

有機酸の金属塩(IV)

0.01~20重量部好ましくは0.1~10重量部

有機酸の金属塩の量が、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して0.01重量部未満で

あると、ポリエステルの結晶化速度の促進効果は、小さくなる傾向があるため好ましくなく、一方20重量部を越えると得られる熱可塑性ポリエステル樹脂の機械的性質あるいは耐熱性が低下する傾向があるため好ましくない。

その他の成分

本発明に係るポリエステル組成物には、上記のような成分のほかに、さらに必要に応じて可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の安定剤、顔料、増粘剤、帯電防止剤、着色剤、離型剤、ガラス繊維、タルクなどの充填剤等の各種無機系ないし有機系化合物を配合することができる。

可塑剤としては、好ましくは脂肪族アルコールとカルボン酸とのエステルであって、具体的には、アジピン酸・ジ-(2-エチルヘキシル)エステル、アジピン酸・ジ-n-ブチルエステル、ポリ(ブタン1,3-ジオールアジペート)、ポリ(ヘキサン1,6-ジオールアジペート)、ポリ(ブタン-1,4-ジオールアジペート)、モンタン酸エステル、アルキルスルホン酸-D-フェニルエステル、ジエチ

特開平1-138260(6)

レングリコール・ジ・ベンゾエート、ネオペンチルグリコール・ジ・ベンゾエート、ペンタエリトリールジベンゾエート、チオ・ジ・エタノール・ジ・ベンゾエートなどが用いられる。このような可塑剤は単独で用いてもよく混合して用いても良い。このような可塑剤の配合量は、通常ポリエステル樹脂100重量部に対して0.01~20重量部であり、好ましくは0.1~10重量部である。

また本発明に係るポリエステル組成物には、極性基を含まないポリオレフィンも配合することができる。

製造方法

本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、上記のような(1)熱可塑性ポリエステル樹脂と(2)極性基含有ポリオレフィンとを溶解混練した後、(3)アミン系化合物および(4)有機酸の金属塩を添加して溶解混練することによって製造することができる。上記の(3)アミン系化合物と(4)有機酸の金属塩との添加順序は特に制限

されないが、(1)熱可塑性ポリエステル樹脂と(2)極性基含有ポリオレフィンとの溶解混練物に、(3)アミン系化合物そして次いで(4)有機酸の金属塩の順序で加えることが好ましい。

上記した以外の方法で、上記の4成分(1)、(2)(3)および(4)を混練しても得られるポリエステル樹脂の耐衝撃性は改良されない。

本発明において、まず(1)熱可塑性ポリエステル樹脂と(2)極性基含有ポリオレフィンとを溶解混練した後、次いで(3)アミン系化合物および(4)有機酸の金属塩とを添加しなければならないのは、次のような理由からであると考えられる。

本発明者らの研究によれば、上記4成分は溶解混練過程で互いに反応を起こすが、特に(1)熱可塑性ポリエステル樹脂と(2)極性基含有ポリオレフィンとの反応は、(1)に対する(2)の分散性を向上させ組成物の耐衝撃性を改良する。ところが(3)極性基含有ポリオレフィンと(4)有機酸の金属塩との反応は、(2)を架橋させ

(1)に対する(2)の分散性を著しく阻害することがわかった。すなわち、上記4成分を混練し耐衝撃性に優れた組成物を得るためには、(1)と(2)とをあらかじめ溶解混練して反応させ、その後(4)を添加することにより(2)と(4)との反応を防がなくてはならない。しかるに、(1)と(2)とをあらかじめ混練しても若干の反応残基が存在する場合があります、この反応残基も(4)との反応により(2)の分散性が阻害因子となり得ることがわかった。

この反応残基を不活性化するために種々の添加剤を検討した結果(3)アミン系化合物が有効であることを見出した。すなわち(3)アミン系化合物は(2)の反応残基と反応し(2)を不活性化すると考えられるからである。

本発明の組成物の製法における混練は公知の方法で行なうことができる。例えば、押出機、ニーダー、パンバリーミキサー中で混練すれば良い。

実用的には押出機ホッパーに(1)熱可塑性ポリエステル樹脂と(2)極性基含有ポリオレフィン

とを仕込み、(3)(4)を押出機のシリンダーの途中からフィードする方法が好ましい。

発明の効果

本発明によって得られるポリエステル組成物は、射出成形、押出成形などの通常の方法で容易に成形でき、特に射出成形時に130℃以下の金型を使用しても、外観良好でしかも機械的性質の優れた成形品を得ることができる。本発明に係るポリエステル組成物は、種々の形態で種々の用途に使用できるが、特に耐衝撃性、高剛性、高耐熱性の要求される分野、例えば自動車外板用材料などに好適である。

以下に本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1~6[I] 組成物の製造

固有粘度0.65dl/gのポリエチレンテレフタレート、後述する参考例により製造された極性基含有ポリオレフィンおよび必要に応じてEGRを表1に示すような割合で混合し、260℃に設

特開平1-138260(7)

定した二軸押出機に供給しペレタイズする。このペレットを減圧乾燥器で乾燥した後、*n*-ヘキシルアミンを添加し押出機で溶解して得たペレットにさらに核形成剤として、中和度60%のエチレンメタクリル酸共重合体のナトリウム塩（エチレン／メタクリル酸の重量比＝85／15）、可塑剤としてジエチレングリコールジベンゾエートを加えて再び押出機にて250℃で押出して得られるペレットをシリンダー温度260℃、金型温度120℃の条件で射出成形した。（逐次ブレンド法）

なお製1の比較例1には、表1の成分を一括してドライブレンドし押し出したポリエチレンテレフタレート組成物の結果を示した。（一括ブレンド法）

【Ⅲ】極性基含有ポリオレフィンの製造法

発明例1

190℃におけるメルトインデックスが3.60g/10minであるエチレン含量85モル%のエチレン-ブテン共重合体100重量部と

MFR：ASTM D-1238に従って測定した。

曲げ弾性率（FM）および曲げ強度（FS）：

1/8"厚の試験片を用い、ASTM D-790-80により測定した。

アイゾット衝撃強度（IZ）：1/8"厚のノッチ付試験片を用い、ASTM D-256により測定した。

熱変形温度（HDT）：荷重56PSIの条件下ASTM D-256により測定した。

結晶化速度（ $\Delta H_H / \Delta H_C$ ）：示差熱分析計

（DSC）を用いて測定した。サンプルを1mm厚の型枠内に入れ290℃、60kg/cm²の条件下でプレスしその後水冷してプレスシートを得た。このプレスシートの中心部より約10mmのサンプル棒とり10℃/minで昇温290℃で10min保持した後10℃/minで降温するという条件下でDSC測定を行った。得られた熱焓曲線より昇温時の結晶化温度におけるピーク面積から

無水マレイン酸1重量部、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ターシャリーブチルパーオキシ）ヘキシン-3,0,06重量部を混合した後、25mmφ、L/D＝28の単軸押出機に供給して250℃で押出して無水マレイン酸酸性エチレン-ブテン共重合体（以下変性EBRと略す。）を得た。この変性EBRをキシレンに溶解しアセトンで再沈でん後乾燥し、滴定法により無水マレイン酸のグラフト量を測定したところ0.45重量%であった。

参考例2

参考例1で無水マレイン酸をグリシジルメタクリレートに反応する以外はすべて参考例1と同様の手順で行ないグリシジルメタクリレートグラフトEBRを得た。グリシジルメタクリレートのグラフト量は0.50重量%であった。

参考例3

エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体として住友化学工業調製、ボンドファースト-E[®]を使用した。

【Ⅱ】組成物の評価方法

求めた熱焓 ΔH_H 、降温時の結晶化時におけるピーク面積より求めた熱焓 ΔH_C を測定した。この様にして得られた $\Delta H_H / \Delta H_C$ は結晶化し易さの指標であり、この値が小さい程ポリエステルが結晶化し易いことを示している。

特開平1-138260(8)

表 1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
配 合	ポリエチレンテレ フタレート (重量部)	80	80	80	80
	極性基 含有 ポリ オレ フィン	種類 参考例 1 記載重合体	参考例 1 記載重合体	参考例 2 記載重合体	参考例 3 記載重合体
	極性基含有 (重量%)	0.45	0.45	0.50	10
	MFR ^{190℃} (g/min)	1.0	1.0	1.0	3.1
	配合量 (重量部)	20	20	20	10
	E B R (重量部)	0	0	0	10
	n-ヘキシルアミン (重量部)	0.1	0.2	0.2	0.2
	枝 可 塑 剤 (重量部)	3	3	3	3
	可 塑 剤 (重量部)	4	4	4	4
	ブレンド方法	逐次ブレンド	逐次ブレンド	逐次ブレンド	逐次ブレンド
	M F R ^{260℃} (g/10min)	18	19	18	15
	F M (kg/cm)	15700	15800	15800	16000
	F S (kg/cm)	500	510	530	520
	ノッチ付 I Z ^{23℃} (kg/cm/cm)	38	42	40	50
	H D T (℃)	145	143	144	140
$\Delta H_d / \Delta H_c$		0.21	0.20	0.22	0.22
外 観		○	○	○	○

表 1 の続き

		実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
配 合	ポリエチレンテレ フタレート (重量部)	80	80	80	80
	極性基 含有 ポリ オレ フィン	種類 参考例 1 記載重合体	参考例 1 記載重合体	参考例 1 記載重合体	参考例 1 記載重合体
	極性基含有 (重量%)	0.45	0.45	0.45	0.45
	MFR ^{190℃} (g/min)	1.0	1.0	1.0	1.0
	配合量 (重量部)	20	20	20	20
	E B R (重量部)	0	0	0	0
	n-ヘキシルアミン (重量部)	0.2	0.2	0.2	0.2
	枝 可 塑 剤 (重量部)	3	3	3	0
	可 塑 剤 (重量部)	0	4	4	0
	ブレンド方法	逐次ブレンド	逐次ブレンド	逐次ブレンド	逐次ブレンド
	M F R ^{260℃} (g/10min)	17	15	18	18
	F M (kg/cm)	15600	16000	16000	15800
	F S (kg/cm)	500	550	530	520
	ノッチ付 I Z ^{23℃} (kg/cm/cm)	37	18	2.8	40
	H D T (℃)	144	141	104	98
$\Delta H_d / \Delta H_c$		0.30	0.25	0.53	0.66
外 観		○	○	x	x

PTO 05-138

Japanese Kokai Patent Application
No. Hei 1[1989]-138260

POLYESTER RESIN COMPOSITIONS AND PREPARATION METHOD THEREOF

Toshiyuki Hirose and Shigenobu Otsubo

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. OCTOBER 2004
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE
PATENT JOURNAL (A)
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 1[1989]-138260

Int. Cl ⁴ :	C 08 L 67/00 C 08 K 5/09 5/17 C 08 L 67/00
Sequence Nos. for Office Use:	A-7224-4J C-7224-4J B-7224-4J
Filing No.:	Sho 62[1987]-296991
Filing Date:	November 24, 1987
Publication Date:	May 31, 1989
No. of Inventions:	2 (Total of 8 pages)
Examination Request:	Not filed

POLYESTER RESIN COMPOSITIONS AND PREPARATION METHOD THEREOF

[Poriesuteru jushiso seibutsu oyobi sonoseizo hoho]

Inventors:	Toshiyuki Hirose and Shigenobu Otsubo
Applicant:	Mitsui Petrochemical Industries Co., Ltd.

[There are no amendments in this patent]

Claims

1. Polyester resin compositions, characterized by comprising (i) 100 parts by weight of a thermoplastic polyester resin, (ii) 1-100 parts by weight of a polar group-containing polyolefin, (iii) 0.01-10 parts by weight of an amine compound, and (iv) 0.01-20 parts by weight of a metal salt of an organic acid.

2. A method for preparing polyester resin compositions, characterized in that the compositions are obtained by adding 1-100 parts by weight of a polar group-containing polyolefin (ii) to 100 parts by weight of a thermoplastic polyester resin (i), kneading, adding 0.01-10 parts by weight of an amine compound (iii) and 0.01-20 parts by weight of a metal salt of an organic acid (iv) and kneading.

Detailed explanation of invention

Technical field of invention

The present invention relates to thermoplastic polyester resin compositions which have satisfactory formability and excellent appearance, which moreover give molded articles having excellent mechanical properties such as impact resistance, and their method of preparation.

Technical background of the invention and problem therein

Polyester resins have excellent mechanical properties, electrical properties, heat resistance, chemical resistance, and the like, and have been used in many industrial products. However, these polyester resins have such problems as having inferior impact resistance, especially notched impact strength, and poor formability, and many methods for improvement have been proposed in the past. For example, a method of blending a polyester resin with an epoxy monomer grafted substance of an ethylene- α -olefin copolymer is disclosed in Japanese Kokai Patent Sho 60[1985]-40154, and a method of blending a polyester resin with a glycidyl group-containing copolymer comprising an α -olefin and an α,β -unsaturated acid glycidyl ester and ethylene- α -olefin copolymer is disclosed in Japanese Kokai Patent Sho 58[1983]-17148. Furthermore, a method of a blending a polyester resin with an alicyclic carboxylic acid-modified olefin elastomer is disclosed in Japanese Kokai Patent Sho 58[1983]-38747, and in polyester resin compositions obtained by these methods, the impact resistance is fairly improved.

However, the formability is not improved in the polyester resin compositions disclosed in the aforementioned patents. Namely, in polyester resins such as polyethylene terephthalate, the crystallinity becomes nonuniform between the surface and inner part of molded articles due to the crystallization rate being slow so that the appearance, mechanical properties, dimensional stability and shape stability are deteriorated. Furthermore, products having satisfactory heat resistance cannot be obtained since the crystallization is not sufficiently carried out. Thus, polyester resin compositions obtained by blending a nucleation agent and a plasticizer have been proposed to improve the formability of polyethylene terephthalate. For example, in Japanese Kokai Patent Sho 58[1983]-217547, polyester resin compositions comprising polyethylene

* [Numbers in the right margin indicate pagination of the original text.]

terephthalate, an inorganic filler, a sodium or potassium salt of olefin-acrylic acid or methacrylic acid copolymer as the nucleation agent, and an alcohol ester of an aliphatic carboxylic acid as the plasticizer are proposed. Those polyester resin compositions are surely excellent in formability, but the surface becomes coarse due to the compositions containing inorganic filler and thus the compositions are not fit for uses requiring excellent appearance. Further, even when the nucleation agent and plasticizer disclosed in Japanese Kokai Patent Sho 58[1983]-217547 are used for the aforementioned compositions comprising a polyester and modified olefin elastomer, only compositions having low impact strength are obtained.

The present inventors found a method effective for improvement of the drawbacks of polyester resin, kneading a polyester resin with a known polyester resin reforming component, and its technique was disclosed in Patent Application Sho 61[1986]-274154. However, obtaining a polyester resin having an even higher impact strength has been desired, depending on the use.

Purpose of the invention

The present invention intends to solve the problems accompanied with the aforementioned prior art, and the purpose of the present invention is to provide thermoplastic polyester resin compositions which have satisfactory formability and excellent appearance, which moreover give molded articles having excellent mechanical properties such as impact resistance.

Outline of the invention

The polyester resin compositions of the present invention are characterized in that the compositions comprise (i) 100 parts by weight of a thermoplastic polyester resin, (ii) 1-100 parts by weight of a polar group-containing polyolefin, (iii) 0.01-10 parts by weight of an amine compound, and (iv) 0.01-20 parts by weight of an organic acid metal salt.

Further the method for preparing the polyester resin compositions is characterized in that the compositions are obtained by adding 1-100 parts by weight of a polar group-containing polyolefin (ii) to 100 parts by weight of a thermoplastic polyester resin (i), kneading, adding 0.01-10 parts by weight of an amine compound (iii) and 0.01-20 parts by weight of a metal salt of an organic acid (iv) and kneading.

In the present invention, thermoplastic polyolefin resin compositions having satisfactory surface properties and improved impact resistance, heat resistance and formability are obtained since an amine compound and an organic acid metal salt are added to the polyester resin compositions and a specified kneading method is used.

Detailed explanation of the invention

Hereinafter, each component of the thermoplastic polyester resin composition and its preparation method are explained in more detail.

Thermoplastic polyester resin

/3

The thermoplastic polyester compositions to be used in the present invention are mainly based on polyethylene terephthalate, but its terephthalic acid component or diol component may be partially replaced by other copolymer components. As such copolymer components, bifunctional dicarboxylic acids such as isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, 4,4-diphenoxyethanecarboxylic acid, adipic acid, sebacic acid, cyclohexanedicarboxylic acid, and the like can be used, and as diol components, ethylene glycol, trimethylene glycol, tetramethylene glycol, hexamethylene glycol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, polytetramethylene glycol, polyethylene glycol, copolyglycol of polyethylene glycol and polypropylene glycol, and the like can be used. The polyester resin (i) to be used in the present invention may be a mixture of two or more of the aforementioned polyester resins.

The preferable polyester is polyethylene terephthalate or a crystalline thermoplastic polyester having 80 mol% or greater ethylene terephthalate repeating units.

(iv) Polar group-containing polyolefin

The polar group-containing polyolefin to be used in the present invention is a polyolefin having at least one polar group selected from the carboxyl group, carboxylic anhydride group and epoxy group. Polar group-containing polyolefins can be prepared by copolymerizing vinyl monomer having carboxyl groups or its anhydride in the molecule or vinyl monomer having epoxy groups in the molecule with olefin monomer or graft copolymerizing the aforementioned vinyl monomer to olefin polymer, or a method of introducing epoxy groups into the double bonds existing in a polydiene such as polybutadiene, polyisoprene, and the like by oxidizing according to a known method.

As the carboxyl group-containing monomer to be used when carboxyl groups are introduced into the polyolefin, unsaturated carboxylic acids such as acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, tetrahydrophthalic acid, bicyclo[2,2,1]hept-2-ene-5,6-dicarboxylic acid, and the like and unsaturated carboxylic anhydrides such as maleic anhydride, itaconic anhydride, citraconic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, bicyclo[2,2,1]hept-2-ene-5,6-dicarboxylic anhydride and the like can be exemplified, but maleic anhydride and fumaric acid are especially preferred.

Further, the aforementioned maleic anhydride, itaconic anhydride, citraconic anhydride, tetrahydrophthalic anhydride, bicyclo[2,2,1]hept-2-ene-5,6-dicarboxylic anhydride and the like are used for introduction of carboxylic anhydride groups into polyolefin.

As vinyl monomers having epoxy groups in the molecule, which are used in the introduction of epoxy groups into the polyolefin, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, monoglycidyl itaconate, diglycidyl butene dicarboxylate, monoglycidyl butene dicarboxylate, 2-methylallyl glycidyl ether, vinyl glycidyl ether, 3,4-epoxybutene, 3,4-epoxy-3-methyl-1-butene, vinylcyclohexene monoxide, p-glycidylstyrene, and the like are exemplified, but glycidyl methacrylate is preferred.

As the olefin polymer, which becomes the base for the polar group-containing polyolefin, noncrystalline to low crystalline or crystalline olefin polymers comprising, as the principal component, an α -olefin such as ethylene, propylene, 1-butene, 1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-dodecene, 1-tetracene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicocene, etc., or polymers obtained by random copolymerization, graft copolymerization or addition copolymerization, in addition to the aforementioned α -olefin component, of a small amount of diene component such as butadiene, isoprene, 1,4-hexadiene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-vinyl-2-norbornene, and the like, an acrylic ester such as vinyl acetate, acrylic acid (salt), methacrylic acid (salt) glycidyl acrylate, ethyl acrylate, and the like, methacrylic ester such as glycidyl methacrylate, ethyl methacrylate, and the like, unsaturated carboxylic acids such as maleic acid, maleic anhydride, maleic ester, 2-norbornene-5,6-dicarboxylic acid, 2-norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride, and the like or its derivative component, a nitrile component such as acrylonitrile, methacrylonitrile, and the like, or a halogen such as chlorine, bromine, iodine, and the like, are used. /4

Furthermore, a homopolymer or copolymer of dienes such as butadiene, isoprene, and the like or their hydrides can be used as the olefin polymers.

As the noncrystalline to low crystalline polymers among olefin polymers, the following may be mentioned: ethylene-propylene copolymer, ethylene-1-butene copolymer, ethylene-1-hexene copolymer, propylene-1-butene copolymer, propylene-1-butene-4-methyl-1-pentene copolymer, 1-hexene-4-methyl-1-pentene copolymer, ethylene-propylene-dicyclopentadiene copolymer, ethylene-propylene-5-ethylidene-2-norbornene copolymer, ethylene-propylene-5-vinyl-2-norbornene copolymer, ethylene-propylene-1,4-hexadiene copolymer, ethylene-1-butene-dicyclopentadiene copolymer, ethylene-1-butene-5-ethylidene-2-norbornene copolymer, ethylene-1-butene-1,4-hexadiene copolymer, polybutadiene and its hydride, polyisoprene and its hydride, and the like.

Further, as crystalline olefin polymers, the following may be mentioned: polyethylene, polypropylene, poly-1-butene, poly-4-methyl-1-pentene, ethylene-propylene copolymer, ethylene-1-butene copolymer, ethylene-4-methyl-1-pentene copolymer, ethylene-1-hexene copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-acrylic acid (salt) copolymer, ethylene-methacrylic acid (salt) copolymer, ethylene-glycidyl acrylate copolymer, ethylene-glycidyl methacrylate copolymer, ethylene-maleic acid copolymer, ethylene-maleic anhydride copolymer, and the like.

Furthermore, as the olefin polymers, olefin polymers prepared by graft copolymerizing the aforementioned olefin polymers with unsaturated carboxylic acids or their derivatives such as acrylic acid, methacrylic acid, methacrylic ester, maleic acid, maleic anhydride, 2-norbornene-5,6-dicarboxylic anhydride, may also be mentioned.

The content of polar groups in the polar group-containing polyolefin is generally 0.01-20 wt% although it also varies widely with the type of vinyl monomer being used.

When the content of polar groups is less than 0.01 wt%, the effect of improving the impact resistance by the polar group-containing polyolefins is insufficient. On the other hand, when it exceeds 20 wt%, the impact strength after adding nucleation agent tends to be lowered.

The limiting viscosity $[\eta]$, measured in Decalin at 35°C, of the olefin polymers is 0.05-30 dL/g, preferably 0.1-25 dL/g.

In the present invention, the aforementioned polar group-containing polyolefins and polyolefins containing no polar groups can be mixed and used.

Amine compounds (iii)

The amine compounds to be used in the present invention have one or more primary amino groups or secondary amino groups in the molecule. As such amine compounds, aliphatic primary amines such as propylamine, isopropylamine, butylamine, hexylamine, cyclohexylamine, and the like, aromatic primary amines such as aniline, toluidine, xylidine, and the like, secondary amines such as dimethylamine, diethylamine, dipropylamine, diisopropylamine, dibutylamine, dipentylamine, dicyclohexylamine, piperidine, methylaniline, and the like, polyamines such as ethylenediamine, hexamethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, and the like, and alkanolamines such as ethanolamine, propanolamine, and the like can be used, but aliphatic primary amine and aliphatic secondary amine are preferred since those do not damage the formability of polyester resin compositions.

The impact strength of the polyester resin compositions can be further improved by mixing with the aforementioned amine compounds.

Metal salts of organic acids

The organic acid metal salts to be used in the present invention are added to accelerate the crystallization rate of polyesters. Namely, it is thought that the organic acid metal salts contribute to the formation of crystal nuclei of polyesters.

As organic acids forming organic acid metal salts, for example, formic acid, acetic acid, stearic acid, montanic acid, oleic acid, linoric acid, oxalic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, tartaric acid, salicylic acid, benzoic acid, carbonic acid and the like are used, and benzoic acid among those is preferably used. Further, as metals forming salts, sodium, potassium, calcium, magnesium, barium, and zinc can be exemplified. Further, as organic acid metal salts, sodium, potassium, calcium and zinc salts of copolymers of olefin or styrene with acrylic acid or methacrylic acid are used. The latter are preferred. These organic acid metal salts may be used alone or in combination of two or more.

Mixing ratio of each component

In the polyester resin compositions of the present invention, each component is mixed at the following ratio per 100 parts by weight of thermoplastic polyester resin (i).

Polar group-containing polyolefin (ii)

1-100 parts by weight and preferably 3-90 parts by weight.

When the content of the polar group-containing polyolefin is less than 1 part by weight per 100 parts by weight of the thermoplastic polyester resin, the impact resistance of polyester resin compositions is not improved much. On the other hand, when it exceeds 100 parts by weight, the mechanical properties of the polyester resin compositions degrade, which is not desired.

Amine compounds (iii)

0.01-10 parts by weight and preferably 0.01-7 parts by weight, further preferably 0.05-5 parts by weight.

When the content of the amine compound is less than 0.01 parts by weight per 100 parts by weight of the thermoplastic polyester resin, the impact resistance of the polyester resin compositions is not improved much. On the other hand, when it exceeds 100 parts by weight, the mechanical properties of the polyester resin compositions degrade, which is not desired.

Metal salts of organic acids (iv)

0.01-20 parts by weight and preferably 0.1-10 parts by weight.

When the amount of organic acid metal salt is less than 0.01 parts by weight per 100 parts by weight of thermoplastic polyester resin, the effect of accelerating the crystallization rate of polyester tends to decrease. On the other hand, when it exceeds 20 parts by weight, the mechanical properties or heat resistance of the thermoplastic polyester resin compositions tend to decrease, which is not desired.

Other components

The polyester resin compositions of the present invention may be mixed with various inorganic or organic compounds such as plasticizers, oxidation preventing agents, UV absorbents as stabilizer, lubricants, flame retardants, coloring agents, mold releasing agents, glass fiber, talc as filler and the like if necessary in addition to the aforementioned components.

As plasticizers, esters of aliphatic alcohols and carboxylic acids, concretely di(2-ethylhexyl) adipate, di-n-butyl adipate, poly(butadiene-1,3-diol adipate), poly(hexane-1,6-diol adipate) montanic ester, p-phenyl alkylsulfonate, diethyl glycol dibenzoate, neopentyl glycol dibenzoate, pentaerythritol dibenzoate, thiodiethanol dibenzoate, and the like are used. The mixing amount of the plasticizer is generally 0.01-20 parts by weight and preferably 0.1-10 parts by weight per 100 parts by weight of polyester resin. /6

Further, the polyester resin compositions of the present invention may be mixed with a polyolefin containing no polar groups.

Preparation method

The polyester resin compositions of the present invention can be prepared by melt kneading (i) a thermoplastic polyester resin and (ii) a polar group-containing polyolefin, adding (iii) an amine compound and (iv) a metal salt of an organic acid, and melt kneading as explained above. Although the order of addition of (iii) the amine compound and (iv) metal salt of an organic acid is not particularly restricted, it is preferred to add first the amine compound to the melt kneaded mixture of (i) thermoplastic polyester resin and (ii) polar group-containing polyolefin and then (iv) the organic acid metal salt.

If the aforementioned 4 components, (i), (ii), (iii) and (iv), are kneaded by other methods, the impact resistance of polyester resin is not improved.

In the present invention, first (i) thermoplastic polyester resin and (ii) polar group-containing polyolefin must be melt kneaded, then (iii) amine compound and (iv) organic acid metal salt must be added, and it may be due to the following reason.

According to the study by present inventors, the aforementioned 4 components react mutually in the melt kneading process, particularly the reaction between (i) thermoplastic polyester resin and (ii) polar group-containing polyolefin improves the dispersibility of (ii) in (i)

to improve the impact resistance of the compositions. However, it was found that the reaction between (ii) polar group-containing polyolefin and (iv) organic acid metal salt crosslinks (i) and hinders the dispersibility of (ii) in (i). Namely, to obtain compositions having excellent impact resistance by kneading the aforementioned 4 components, first (i) and (ii) are reacted by melt kneading, and then (iv) is added to prevent the reaction between (ii) and (iv). However, it was comprehended that even when (i) and (ii) are reacted in advance sometimes little reactant residue remains, and this residue also reacts with (iv) and it becomes a hindering factor for the dispersibility of (ii).

Various additives for inactivating the reactant residue were investigated to find that (iii) amine compounds are effective. Namely, it is thought that (iii) the amine compound reacts with the reaction residue of (ii) to make (ii) inactive.

Kneading in the preparation method of present invention compositions can be carried out by a known method. For example, it is kneaded in extruder, kneader, or Banbury mixer.

A practical method of charging (i) thermoplastic polyester resin and (ii) polar group-containing polyolefin into an extruder hopper and feeding (iii) and (iv) to the cylinder of the extruder is preferred.

Effect of the invention

Polyester resin compositions obtained by the present invention can be easily molded by a conventional method such as injection molding, extrusion molding, and the like, particularly even when a mold at 130°C or lower is used in injection molding, molded articles having satisfactory appearance and excellent mechanical properties can be obtained. The polyester resin compositions of the present invention can be used for various applications by various modes, but the compositions are suitable especially in the fields requiring impact resistance, high rigidity, and high heat resistance, for example, as automobile outer sheet materials.

Hereinafter, the present invention is explained by application examples, but the present invention is not limited to those application examples only.

Application Examples 1-6

[I] Method of preparing composition

Polyethylene terephthalate with an intrinsic viscosity of 0.65 dl/g, a polar group-containing polyolefin, which was prepared by the reference example explained below, and optionally EBR were mixed as shown in Table 1, fed to a twin-screw extruder kept at 260°C and pelletized. The resulting pellets were dried in a vacuum drier, mixed with n-hexylamine, and kneaded in the extruder. Furthermore, the sodium salt of ethylene-methacrylic acid copolymer with a neutralization degree of 60% (ethylene/methacrylic acid weight ratio = 85/15) and

diethylene glycol dibenzoate as a plasticizer were added, and the mixture was again extruded in the extruder at 250°C. The resulting pellets were injection molded under conditions of a cylinder temperature of 260°C and a mold temperature of 120°C (successive blending method).

Furthermore, the results of a polyethylene terephthalate composition obtained by dry blending the components in Table 1 in a lump and extruding method (lump blending method) are shown as Comparative Example 1 of Table 1.

[III] Method of preparing polar group-containing polyolefin

Reference Example 1

100 parts by weight of ethylene-butene copolymer with an ethylene content of 85 mol% and a melt index at 190°C of 3.60 g/10 min, 1 part by weight of maleic anhydride, and 0.06 part by weight of 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane-3 were mixed, fed to a single screw extruder of 25 mm ϕ , L/D=28, and extruded at 250°C to obtain maleic anhydride-modified ethylene-butene copolymer (hereinafter abbreviated as modified EBR). The modified EBR was dissolved in xylene, reprecipitated with acetone and dried and the amount of maleic anhydride grafted was measured by the titration method. It was 0.45 wt%.

Reference Example 2

Glycidyl methacrylate grafted EBR was obtained by the same manner as in Reference Example 1 except that maleic anhydride was replaced with glycidyl methacrylate. The amount of glycidyl methacrylate grafted was 0.50 wt%.

Reference Example 3

Bond Fast E^R, Sumitomo Chemical Industry Co., was used as the ethylene-glycidyl methacrylate copolymer.

[II] Method of evaluating compositions

MFR: MFR was measured in accordance with ASTM D-1238.

Flexural modulus (FM) and flexural strength (FS): FM and FS were measured in accordance with ASTM D-790-80 using a 1/8" thick test piece.

Izod impact strength (IZ): IZ was measured in accordance with ASTM D- 256 using a 1/8" thick notched test piece.

Heat distortion temperature (HDT): HDT was measured by ASTM D-256 under the condition of a load of 66 PSI.

Crystallization rate ($\Delta H_{II}/\Delta H_C$): It was measured using a differential scanning calorimeter (DSC).

A sample was put into a 1 mm thick mold, pressed at 290°C and 60 kg/cm², and cooled with water to obtain a press sheet. DSC measurement was carried out under the condition of heating a sample of about 10 mg taken from the center of the press sheet to 290°C at a heating rate of 10°C/min, keeping it at 20°C for 10 min and cooling at 10°C/min. Thermal value ΔH_{11} , obtained from peak area at crystallization temperature during heating by the obtained heat value curve and thermal value ΔH_C obtained from peak area at crystallization during cooling were measured. The $\Delta H_{11}/\Delta H_C$ thus obtained is an index showing easiness of crystallization, and it shows that the smaller the value the easier the crystallization of polyester.

Table 1

		①	①	①	①
配合	ポリエチレンテレ フタレート (重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
	②	80	80	80	80
	極性基含有 ポリオレフィン	⑤	⑧	⑧	⑧
	④	⑧	⑧	⑧	⑧
	極性基含有 (重量%) ⑥	0.45	0.45	0.50	10
	MFR 130℃ (g/min)	1.0	1.0	1.0	3.1
	配合量 (重量部) ⑦	20	20	20	10
	E B R (重量部) ⑪	0	0	0	10
	n-ヘキシルアミン (重量部) ⑫	0.1	0.2	0.2	0.2
	核剤 (重量部) ⑬	3	3	3	3
	可塑剤 (重量部) ⑭	4	4	4	4
	ブレンド方法 ⑮	逐次ブレンド⑯	逐次ブレンド⑯	逐次ブレンド⑯	逐次ブレンド⑯
	M F R 250℃ (g/10min)	18	19	18	15
	F M (kg/cm ²)	15700	15800	15800	16000
	F S (kg/cm ²)	500	510	530	520
特性	ノッチ付IZ 230℃ (kg/cm ² /cm) ⑰	38	42	40	50
	H D T (℃)	145	143	144	140
	ΔH _g /ΔH _f	0.21	0.20	0.22	0.22
	外観 ⑱	○	○	○	○

表 1 の続き ⑲

		①	①	①	①
配合	ポリエチレンテレ フタレート (重量部)	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
	②	80	80	80	80
	極性基含有 ポリオレフィン	⑤	⑧	⑧	⑧
	④	⑧	⑧	⑧	⑧
	極性基含有 (重量%) ⑥	0.45	0.45	0.45	0.45
	MFR 190℃ (g/min)	1.0	1.0	1.0	1.0
	配合量 (重量部) ⑦	20	20	20	20
	E B R (重量部) ⑪	0	0	0	0
	n-ヘキシルアミン (重量部) ⑫	0.2	0.2	0.2	0.2
	核剤 (重量部) ⑬	3	3	3	0
	可塑剤 (重量部) ⑭	0	4	4	0
	ブレンド方法 ⑮	逐次ブレンド⑯	逐次ブレンド⑯	逐次ブレンド⑯	逐次ブレンド⑯
	M F R 250℃ (g/10min)	17	15	18	18
	F M (kg/cm ²)	15800	16000	16000	15800
	F S (kg/cm ²)	500	550	530	520
特性	ノッチ付IZ 230℃ (kg/cm ² /cm) ⑰	37	18	2.8	40
	H D T (℃)	144	141	104	98
	ΔH _g /ΔH _f	0.30	0.25	0.53	0.66
	外観 ⑱	○	○	x	x

Key:	1	Application Example __
	2	Mixing
	3	Polyethylene terephthalate (parts by weight)
	4	Polar group- containing polyolefin
	5	Type #
	6	Polar group content (wt%)
	7	Mixing amount (parts by weight)
	8	Polymer in Reference Example 1
	9	Polymer in Reference Example 2
	10	Polymer in Reference Example 3
	11	EBR (parts by weight)
	12	n-Hexylamine (parts by weight)
	13	Nucleation agent (parts by weight)
	14	Plasticizer (parts by weight)
	15	Blending method
	16	Successive blending
	17	Notched IZ at 23°C (kg-cm/cm)
	18	Appearance
	19	Comparative Examples